

## © EPODOC / EPO

PN - JP10012124 A 19980116  
 OPD - 1996-06-21  
 TI - ELECTRON EMISSION ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF  
 FI - H01J9/02&B ; H01J9/02&B+ZNM ; H01J31/12&C ; H01J29/04 ; H01J1/30&F ; C01B31/02&101F  
 PA - NIPPON ELECTRIC CO  
 IN - MATSUDATE MASASHIGE  
 AP - JP19960161506 19960621  
 PR - JP19960161506 19960621  
 DT - I

## © WPI / DERWENT

AN - 1998-136030 [13]  
 PN - JP3008852B2 B2 20000214 DW200013 H01J1/304 005pp  
 - JP10012124 A 19980116 DW199813 H01J1/30 005pp  
 OPD - 1996-06-21  
 TI - Electron emitting element for CRT, lamp, electron gun - has carbon nano tube which acts as electron source from which electron are discharged  
 AB - J10012124 The element has a carbon nano tube (2) which acts as an electron source. A lead out electrode performs discharging of electrons from the nano tube.  
 - ADVANTAGE - Increases density of electrons. Provides carbon nano tube with excellent oxidation resistant and ion-bombardment resistant property. Prevents destruction of electron source due to residual gas ionisation. Simplifies manufacturing process.  
 - (Dwg.1/3)  
 IW - ELECTRON EMIT ELEMENT CRT LAMP ELECTRON GUN CARBON NANO TUBE ACT ELECTRON SOURCE  
 ELECTRON DISCHARGE  
 IC - C01B31/02 ;H01J1/30 ;H01J1/304 ;H01J9/02  
 MC - V05-L01A3 V05-M03A  
 DC - V05  
 PA - (NIDE ) NEC CORP  
 AP - JP19960161506 19960621; [Previous Publ. JP10012124 ] ;JP19960161506 19960621  
 PR - JP19960161506 19960621  
 ORD - 1998-01-16

## © PAJ / JPO

PN - JP10012124 A 19980116  
 TI - ELECTRON EMISSION ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF  
 AB - PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electron emission element with its timely stabilized current strength by using a carbon nano-tube for an electron source.  
 - SOLUTION: An alumina layer is provided on a glass substrate in which an aluminum layer 3 is intervened. The alumina layer is provided with fine pores reaching the aluminum layer. For each fine pore, a carbon nano tube 2 grown with a metal catalyst being a starting point exists. Electric power is supplied to this carbon nano tube 2 through a aluminum substrate and functions as an electron source. Since the carbon nano tube 2 is small in curvature radius at a tip end thereof, the electron source with its high electron emission efficiency and superior current strength stability can be manufactured with a simple process.  
 I - H01J1/30 ;H01J9/02  
 PA - NEC CORP  
 IN - MATSUDATE MASASHIGE

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-12124

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月16日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J	1/30		H 0 1 J	A
	9/02		9/02	B

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-161506

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月21日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 松館 政茂

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

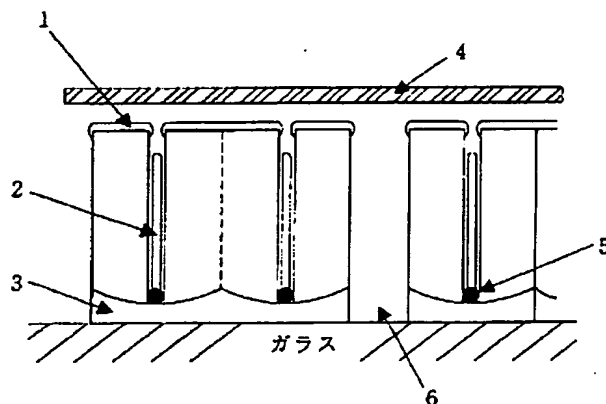
(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 電子放出素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 冷陰極電子源の電流強度の時間的安定性を改良すること。

【解決手段】 カーボンナノチューブを電子源とし、該電子源を規則正しく配列した陽極酸化膜の細孔中に設けることにより電子放出素子を構成する。上記の電子放出素子を、①陽極酸化膜の細孔中に金属触媒を析出させる工程と、②該金属触媒の触媒作用を利用して陽極酸化膜の細孔中にカーボンナノチューブを形成する工程、を有する方法により製造する。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 電子源と引き出し電極を備え、引き出し電極によって電子源から電子を引き出し放出させる機能を有する電子放出素子において、カーボンナノチューブを電子源とする電子放出素子。

【請求項2】 ディスプレイ装置に用いられる請求項1に記載の電子放出素子。

【請求項3】 陽極酸化膜の細孔中に電子源を有することを特徴とする請求項1または2に記載の電子放出素子。

【請求項4】 絶縁基板上に金属薄膜を介して陽極酸化膜が形成され、該陽極酸化膜中に細孔を有し、該細孔中にカーボンナノチューブが形成され、該細孔の開口部に電子引き出し電極が設けられた構造を有する請求項3に記載の電子放出素子。

【請求項5】 複数の陽極酸化膜の細孔が規則正しく配列した構造を有する請求項4に記載の電子放出素子。

【請求項6】 陽極酸化膜の細孔中に金属触媒を析出させる工程と、該金属触媒の触媒作用により前記陽極酸化膜の細孔中にカーボンナノチューブを成長させる工程を有することを特徴とする請求項3～5に記載の電子放出素子の製造方法。

【請求項7】 1000℃以上1200℃以下の温度でカーボンナノチューブを形成することを特徴とする請求項6に記載の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、ディスプレイ、陰極線管、エミッター、ランプ、電子銃等に用いられ、優れた電流強度安定性を示す電子放出素子およびその製造方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】近年、ディスプレイ装置の薄型化、およびその画像の高輝度化、高コントラスト化、広視野角化に対する要請がますます強まってきている。これにともない、ディスプレイ装置用の電子源についても、従来の熱電子放出電子源から冷陰極電子源への移行がさかんに検討されている。例えば、特開平7-220619号公報や特開平7-94082号公報等に開示されているように、金属酸化膜に細孔を設け、該細孔内に微小な金属電極を配置した構造の冷陰極電子源が種々開発されている。

**【0003】**

【発明が解決しようとする課題】ところで、ディスプレイの薄膜化、高画像化を実現するためには一画素あたりの電流強度が時間的に安定していることが必須となる。ところが、従来の電子源においては個々の電子源の電流値の時間変動率が大きいので、この点を克服することが必要であった。このため、単位面積あたりの電子源の数を増やすことにより個々の電子源の特性のばらつきを抑

えるとともに、それぞれの電子源についても先端の曲率半径を小さくする等により電子放出効率を高めることが、重要な技術課題となっている。本発明の目的は上記課題を解決し、電流強度が時間的に安定した電子放出素子を提供するものである。

**【0004】**

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、電子源と引き出し電極を備え、引き出し電極によって電子源から電子を引き出し放出させる機能を有する電子放出素子において、カーボンナノチューブを電子源とする電子放出素子である。カーボンナノチューブは、その先端の曲率半径が小さく、また化学的安定性が高いため、電流強度安定性に優れる。

【0005】請求項2に記載の発明は、ディスプレイ装置に用いられる請求項1に記載の電子放出素子である。カーボンナノチューブを用いた電子放出素子は電流強度安定性に優れるため、ディスプレイ装置に使用したときにディスプレイの薄膜化、高画像化を図ることができる。

【0006】請求項3に記載の発明は、陽極酸化膜の細孔中に電子源を有することを特徴とする請求項1または2に記載の電子放出素子である。電子源の数密度が高いため、電流強度安定性に優れる。

【0007】請求項4に記載の発明は、絶縁基板上に金属薄膜を介して陽極酸化膜が形成され、該陽極酸化膜中に細孔を有し、該細孔中にカーボンナノチューブが形成され、該細孔の開口部に電子引き出し電極が設けられた構造を有する請求項3に記載の電子放出素子である。また、請求項5に記載の発明は、複数の陽極酸化膜の細孔が規則正しく配列した構造を有する請求項4に記載の電子放出素子である。これらの構造を有する電子放出素子は、電子源の数密度を高めるとともにカーボンナノチューブの持つ優れた特徴を十分に活かし、電流強度安定性の改善を図ることができる。

【0008】請求項6に記載の発明は、陽極酸化膜の細孔中に金属触媒を析出させる工程と、該金属触媒の触媒作用により前記陽極酸化膜の細孔中にカーボンナノチューブを成長させる工程を有することを特徴とする請求項3～5に記載の電子放出素子の製造方法である。このような方法によればカーボンナノチューブを規則正しく配列させ、かつ、その先端の方向を揃えることができる。

【0009】請求項7に記載の発明は、1000℃以上1200℃以下の温度でカーボンナノチューブを形成することを特徴とする請求項6に記載の製造方法である。このような方法によれば、陽極酸化膜細孔中に配置するのに適したサイズのカーボンナノチューブを形成することができる。

**【0010】**

【発明の実施形態】本発明の電子放出素子は、ディスプレイ装置、陰極線管、エミッター、ランプ、電子銃等に

対して適用できるが、以下、ディスプレイ装置を代表例に挙げて説明する。いずれに用いられる場合も電子源の構造は実質的に同一である。

【0011】図1に本発明の電子放出素子の一例について断面図を示す。断面構造は、ガラス基板上にアルミニウム層を介し、アルミナ層を有する構造となっており、アルミナ層にはアルミニウム層まで到達する細孔が設けられている。それぞれの細孔には、金属触媒を起点として成長したカーボンナノチューブが存在する。このカーボンナノチューブにはアルミニウム基板を通して電力が供給され、電子源として機能する。

【0012】本発明に用いられる金属触媒として、例えば、ニッケル、コバルト、鉄等を用いることができる。

【0013】本発明におけるカーボンナノチューブとは、円筒状に巻いたグラファイト層が入れ子状になったもので、太さが数十nm以下のものをいう。チューブ状の形態を有することはTEM観察により確認されている。先端部分の曲率半径は10nm程度である。一般に、冷陰極電子源の先端部は、曲率半径を小さくして強電解をその部分に集中させ、電子放出効率を高める必要がある。このため、従来技術においては先端を尖らせる工程が不可欠となり、高度な技術とノウハウが必要とされていた。これに対し、カーボンナノチューブは前述のようにもともと先端の曲率半径が小さいため、このような工程を特に設ける必要がなく、簡便な工程で電子放出効率の高く電流強度安定性の優れた電子源を作製することができる。また、カーボンナノチューブは耐酸化性、耐イオン衝撃性に優れ、残留ガスのイオン化による電子源のダメージを抑制できるため、この点からも電流強度安定性の改良に寄与する。さらに、カーボンナノチューブはサイズが極微小なため、電子源間隔を狭くした構造とするのに好適である。後述するように、陽極酸化膜の細孔中にカーボンナノチューブを形成させる等の簡便な手法により電子源の密度を高めることができる。これにより、個々の電子源の特性のばらつきを抑え、一画素あたりの電流強度の安定性を改善することができる。

【0014】カーボンナノチューブにはこのような利点があるものの、その形成方法に関し、以下のような問題点があった。すなわち、従来法により形成した場合、それぞれの先端の方向が不揃いになりやすく、また、束ねて方向をある程度揃えることができて、適度な間隔において規則正しく配置することが難しく、このために個々のカーボンナノチューブに十分な電圧を印加できるような構造にすることが困難であった。

【0015】これに対し、本発明では、アルミニウム等の金属を陽極酸化処理することにより規則正しく配列した細孔を形成し、該細孔中に金属触媒を埋め込み、ここを起点としてカーボンナノチューブを成長させるという手法をとることにより、上記問題点を解決した。

【0016】本発明の電子放出素子は、例えば以下のよ

うな方法で製造される。まずアルミニウムの陽極酸化処理を行う。これにより約40nmのアルミナの規則正しい蜂の巣構造が形成され、それぞれの六角セルの中央には15nm程度の直径の細孔が設けられる(図2)。細孔の大きさや間隔は、電解液の種類、印加電圧、温度等の処理条件により変動させることもできる。このアルミナ層に対して異方性エッチングを行い、細孔の底を導電性のアルミニウム基板に到達させる。次に、アルミサッシに使われる電解着色技術を用いて金属触媒を析出させる。電解着色を行う際の金属塩溶液としては、硫酸塩、ホウ酸塩等の溶液が使用できる。溶液中には電解に直接関与しない支持電解質、錯化剤などを添加しても良い。このようにして埋め込まれた触媒の作用により、炭化水素ガスを炭化させ、一定の方向と間隔をもったカーボンナノチューブをアルミニウム基板上に成長させる。つづいて各画素に対応した素子分離のための間隙を作り、グリッドを斜め蒸着法で作り各素子毎の配線を設けることにより、極微小な電子源を有する電子放出素子を作製することができる。

【0017】

【実施例】

(実施例1) 本発明の電子放出素子を以下のようにして作製した。まず、平坦なガラス基板上にアルミニウム膜を形成した。形成の方法は、蒸着、貼り合わせのいずれの方法によっても良い。次に表面を洗浄した。洗浄は、脱脂、水洗、アルカリエッチング、酸による中和、水洗の手順により行った。酸で中和する理由は、水洗だけではアルカリ液が残存しやすく、スマット(黒い粉状のもの)ができてしまうためである。

【0018】次に、アルミニウム膜の陽極酸化処理(硫酸アルマイト)を行った。前記のようにして洗浄した基板を、10%濃度の硫酸中に浸しこれを陽極とした。対極にもアルミニウム材を用い、直流15Vにて通電した。電流密度150A/m<sup>2</sup>で20分間通電したところ、約9μmの厚さの皮膜が得られた。

【0019】処理後、RIE(反応性イオンエッチング)の異方性エッチングにより、陽極酸化処理時に形成された細孔の底部をアルミニウム基板まで到達させた。

【0020】次に、前記細孔内に金属触媒を析出させるため電解着色を行った。電解液として硫酸ニッケル液(pH=5)を用いた。前述のように陽極酸化処理した基板を電解液に浸漬し、カーボンを対極として電圧10V、50Hzの交流で1分間通電し、陽極酸化皮膜細孔中にニッケルの金属を析出させた。析出量は通電時間、電圧、溶液濃度等により制御できる。

【0021】以上のようにしてニッケル金属触媒を細孔中に埋め込んだ後、カーボンナノチューブを図3に示すような装置を用いCVD法により成長させた。アルミナ基板を図3中の管状炉の中央部に置き、メタンガスを0.05l/min、水素を0.2l/minで供給しながら炉内

の真空度を100 Torrに保ち、1150℃で5分間加熱処理した。水素を用いた理由は、カーボンナノチューブ以外の相であるアモルファスカーボンの生成を抑えるためである。なお、反応時間を制御するため不活性ガスを加えることもできる。カーボンナノチューブは約1000℃以上で形成されるが、アルミナの細孔の直径に適した10nm程度の直径を持つものは1150℃で多く形成された。なお、1200℃をこえる温度で加熱した場合には直径がミクロンオーダーとなってしまい、好ましくない。

【0022】つづいて、ディスプレイ用の冷陰極電子源とするため、引出し電極であるグリッドの取り付けを行い、各画素を分別するために素子分離を行った。素子分離は、マスクをして異方性エッチングによりアルミニウム層を支持基板であるガラスまでエッチングすることによって行い、一つの画素に対応する電子源の素子寸法が1μm×1μmとなるようにした。その面積中には、約2500個ものカーボンナノチューブが入っていることになる。

【0023】以上のようにして本発明の電子放出素子を作製した。この電子放出素子を評価したところ、従来のシリコンやモリブデンを用いリソグラフィ技術で微細加工したものと比較して電流強度の時間的安定度が約50倍に改善されていることが確認された。

【0024】(実施例2) 実施例1では図1のように細孔内にカーボンナノチューブが収まる構造としたが、カーボンナノチューブをさらに成長させ、細孔から先端が突き出る形としても良い。

【0025】実施例1に示した電子放出素子の製造方法において、カーボンナノチューブをCVD法により作製する際、成長時間を15分としたところ、先端が細孔から突き出る形状となった。なお、15分をこえてさらに長時間成長させた場合にはナノチューブが屈曲する現象が起こった。成長時間の設定には十分注意する必要がある。

【0026】引き出し電極となるグリッドは、ブラウン管のマスクに使用されているタイプの金属メッシュを用

いることにより容易に設けることができた。また、カーボンナノチューブとグリッドの間には絶縁性スペーサーを設けた。その他については実施例1と同様にして電子放出素子を作製した。

【0027】

【発明の効果】シリコンやモリブデン等を用いた従来の冷陰極電子源では、微小加工技術の制約上、電子源の間隔を1μm程度とするのが限界であった。これに対し本発明では、陽極酸化膜が有する細孔の中に電子源となるカーボンナノチューブを形成するという手法により、電子源の間隔を40nm程度にすることができる。これにより、電子源の数密度が従来の数十倍となり、電流強度の時間的安定度が約50倍となる。

【0028】また、カーボンナノチューブは耐酸化性、耐イオン衝撃性に優れ、残留ガスのイオン化による電子源のダメージを抑制できることから、電子放出素子の真空度に対する制約を緩和できるというメリットもある。

【0029】さらに、本発明によれば精密なリソグラフィ技術が不要なため、プロセスの簡便化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電子源アレイの断面図である。

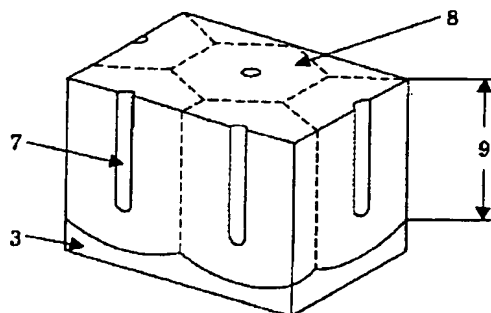
【図2】陽極酸化皮膜の立体構造を示した図である。

【図3】CVD法によりカーボンナノチューブを成長させるために用いる装置を示した図である。

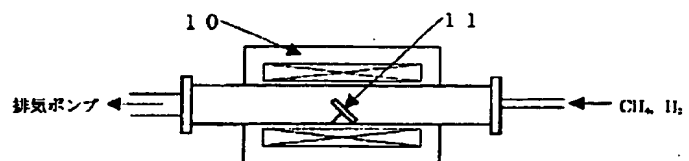
【符号の説明】

- 1 グリッド
- 2 カーボンナノチューブ
- 3 アルミニウム
- 4 蛍光板
- 5 金属触媒
- 6 素子分離のための間隙
- 7 細孔
- 8 六角セル
- 9 アルミナ
- 10 電気管状炉
- 11 金属触媒入りアルミナ基板

【図2】



【図3】



【図1】

